Zur Kenntnis

der

CARBINDOGENIDE.

VON

Dr. Ludwik von Łączkowski.

Zur Kenntnis

der

CARBINDOGENIDE.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ludwik von Łączkowski

aus Bużenin (Polen).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1898

Żonie mojéj

jako drobny dowód czci i przywiązania

poświęcam tę pracę.

Autor.

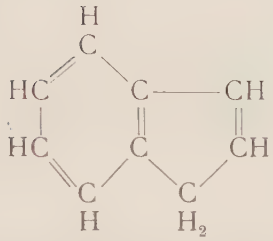
Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Bern in der Schweiz im Wintersemester 1896-1897 und im Sommersemester 1897 auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. v. Kostanecki ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. v. Kostanecki, für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine liebenswürdige und bereitwillige Unterstützung, sowie für das mir während meiner Studienzeit stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank zu sagen.

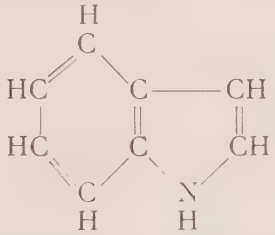
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0058

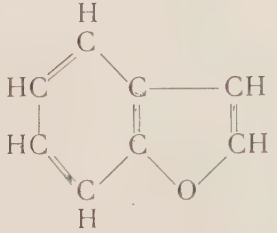
EINLEITUNG.

Das Inden,  , hat seinen

Namen von der Strukturähnlichkeit mit dem Indol,

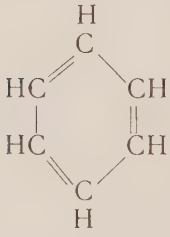
 .

Das Inden, ein Öl vom Siedepunkt 178° und dem specifischen Gewicht 1,0411 (15°), findet sich neben Cumaron,

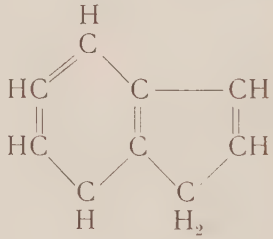
 ,

dem es in seinem Verhalten sehr ähnlich ist, in der von 176-182° siedenden Fraktion des Steinkohlentheers, aus der es mittelst seiner Pikrinsäureverbindung gewonnen wird [1]. Auch in den durch Abkühlung des Leuchtgases erhaltenen Condensationsprodukten sind erhebliche Mengen Inden vorhanden [2]. Es ist synthetisch aus der Hydrindencarbonsäure durch Destillation ihres Kalksalzes erhalten worden [3].

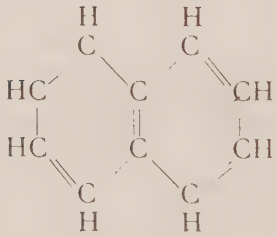
Das Inden kann als zwischen dem Benzol und dem Naphtalin stehend betrachtet werden :



Benzol.



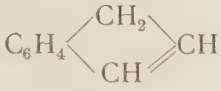
Inden.



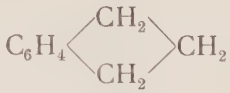
Naphtalin.

[1] Ber. **23**, 3276.
[2] Ber. **28**, 1331.
[3] Ber. **28**, 1331.

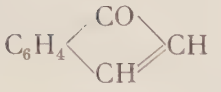
Von Derivaten des Indens ist eine grosse Anzahl bekannt, die sich von folgenden Indenverbindungen ableiten :



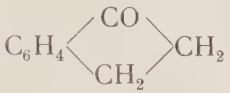
Inden.



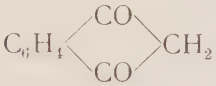
Hydrinden.



Indon.



Indanon.



Indandion (Diketohydrinden).

Zwei der mit dem Benzolkern verbundenen Kohlenstoffatome nehmen die Orthostellung ein, was sich einerseits aus der Überführbarkeit der Indenderivate in Phtalsäure, anderseits aus ihrer Darstellung aus Naphtalin und Phtalsäure ergiebt.

Das oben erwähnte Diketohydrinden, für welches man nach der Genfer Nomenklatur den Namen Indandion bilden kann, wurde zuerst von W. Wislicenus durch Einwirkung von Essigester auf Phtalsäureester dargestellt.

Bei der Anwendung äquimolekularer Mengen von Phtalsäureester und Essigester bei Gegenwart von Natrium würde man, bei normal verlaufender Reaktion, die Natriumverbindung des Benzoylessig-o-carbonsäurediäthylesters erwarten :

$$C_6H_4\begin{<}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{>} + CH_3 . COOC_2H_5 + C_2H_5 . ONa =$$

$$C_6H_4\begin{<}CO . CHNa . COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{>} + 2\,C_2H_5 . OH \quad .$$

Indessen entsteht eine Natriumverbindung von anderer Zusammensetzung, welche mit Säuren einen Körper giebt, der sich durch den Mindergehalt von einem Molekül Alkohol unterscheidet.

Es ist anzunehmen, dass dieser Körper folgende Constitution besitzt :

$$C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}CNa . COOC_2H_5 \quad .$$

Durch Verseifung des Esters und Abspaltung von CO_2 entsteht daraus ein Körper der Formel

$$C_6H_5\begin{<}CO\\CO\end{>}CH_2 \quad ,$$

der auf Grund der Reaktionsfähigkeit der Gruppe CO — CH_2 — CO Phenylhydrazin-, Isonitroso- und Dibromderivate liefert.

Den Natrium-Diketohyrindencarbonsäureester, $C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}CNa . COOC_2H_5$, kann man nach der von W. Wislicenus [1] angegebenen Methode darstellen : 10 g Phtalsäureester werden mit 2 g Natrium versetzt und bei Wasserbadtemperatur allmählich

[1] Ber. **20**, 593.

7-10 g Essigester hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch repräsentiert eine gelbe Masse, welche nach dem Erkalten mit Äther gewaschen wird. Diese Natriumverbindung ist in Wasser löslich, woraus der Indandioncarbonsäureester beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich zuerst als Öl ausscheidet, das bald zu gelben Nadeln erstarrt [1]. Dieser Körper kann durch Erwärmen mit Alkali in das Indandion übergeführt werden. Auf diese Weise erhält man aber ein sehr unreines Präparat. Um zum reinen Indandion zu kommen, schlug Wislicenus einen andern Weg ein. Nach dem Ansäuern der wässrigen Lösung der Ester-Natriumverbindung wurde sie mit Äther geschüttelt, wobei merkwürdiger Weise die Verseifung und Zersetzung des Carbonsäureesters gleichzeitig stattfand.

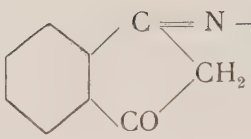
Nach dem Abheben und Eindampfen des Äthers blieb das Indandion in reichlicher Ausbeute als glänzende, farblose Nadeln, die, aus viel heissem Ligroin umkrystallisiert, bei 129-131° unter Zersetzung schmelzen.

Der Körper ist leicht in heissem Alkohol und Benzol, schwieriger in Äther und Ligroin löslich ; in Wasser und kaltem Ligroin ist er fast unlöslich.

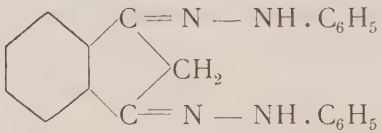
Aus dem Indandion stellte Wislicenus durch Versetzen der wässrig-alkoholischen Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin [2] ein Phenylhydrazon dar:

[1] Annal. **246.** 350

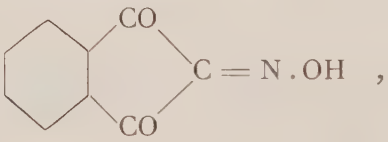
[2] Liebig's Annalen **246,** 353.



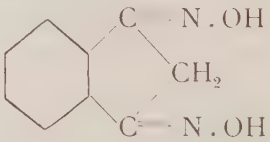
mit zwei Molekülen Phenylhydrazin ein Dihydrazon:



Wenn man die alkoholische Lösung des Indandions mit Natriumnitrit versetzt und die Lösung in verdünnte Schwefelsäure giesst, so scheidet sich sofort das Oxim:

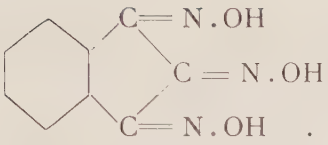


als gelbes Pulver ab. In derselben Weise, wie das Indandion mit Phenylhydrazin reagiert, wirkt es auch auf Hydroxylaminchlorhydrat ein, indem es ein Dioxim bildet

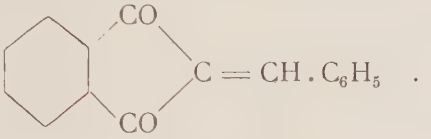


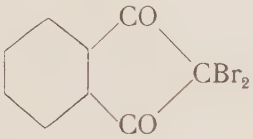
Mit dem Monoxim hingegen reagiert das salzsaure Hydroxylamin unter Bildung eines Trioxims:

[1] Liebig's Annalen **252**, 73.

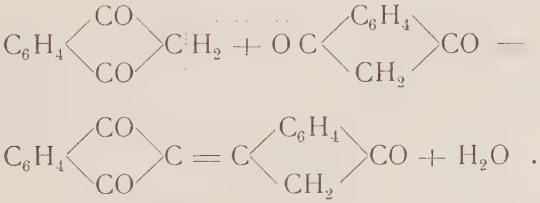


Wenn man Benzaldehyd mit Indandion [1] bei 120° im Ölbad einige Zeit erhitzt, so bildet sich Benzyliden-Indandion,



Dibromindandion  entsteht durch Einwirkung von Brom auf Indandion [2] und durch Oxydation von Dibromketoxydrindensäure [3].

Indandion bildet, mit Wasser gekocht [4], einen Körper, welcher vielleicht aus zwei Molekülen des Indandions entstanden ist :

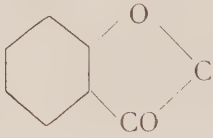


Anhydrodiindandion.

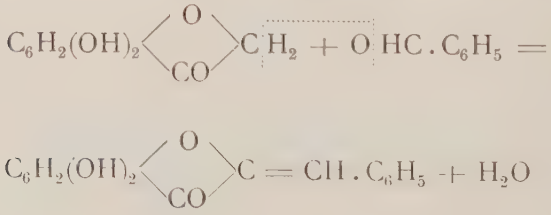
[1] W. Wislicenus und Kötzle, Annalen **246,** 354.
[2] W. Wislicenus und Kötzle, Annalen **246,** 354.
[3] Zincke und Gerland, Ber. **20,** 3216.
[4] Wislicenus: Ber. **20,** 598; Ann. **252,** 76; Ann. **277,** 362.

Dieses Anhydrodiindandion (Anhydrobisdiketohydrinden) giebt, mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Wasser behandelt, rote Krystalle, welche aber durch Umkrystallisieren aus Pyridin als hellgelbe, lange Nadeln erhalten werden. Derselbe Körper entsteht durch Condensation des Indandions beim Erhitzen auf 120° im Ölbade ohne jeglichen Zusatz von Reagentien. Er wird aus drei Molekülen des Indandions gebildet; seine Constitution werden wir im experimentellen Teil dieser Arbeit zu erklären suchen. Meine Aufgabe war, die Einwirkung der Aldehyde auf Indandion zu studieren.

Nach von Kostanecki und Kesselkaul entsteht durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Chlorgallacetophenon, $C_6H_2(OH)_3 . CO . CH_2Cl$, das Benzalanhydroglycogallol (3, 4-Dioxybenzalcumaranon):



Der Beweis für diese Auffassung wurde dadurch geführt, dass derselbe Körper durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Anhydroglycogallol sich bildet:



und zwar unter genau denselben Bedingungen, wie sie gewöhnlich bei der Darstellung von ungesättigten Ketonen aus Aldehyden und Ketonen eingehalten werden. Ausserdem wurde von v. Kostanecki und Schneider [1] an zahlreichen Beispielen gezeigt, wie sehr dieser Farbstoff den bekannten ungesättigten Oxyketonen [2] ähnelt. Dieses 3, 4-Dioxybenzalcumaranon färbt, wie man infolge der Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in Orthostellung a priori erwarten konnte, die Thonerdebeize an. Die erhaltenen Färbungen sind orange. Die Thatsache, dass hier orange Färbungen erhalten werden, verdient, wie mir scheint, aus folgendem Grunde ein besonderes Interesse. Bis vor kurzem bestand nämlich eine scharfe Grenze zwischen den beizenziehenden Oxyketonen und Oxychinonen.

Die Oxyketone (resp. die Oxyxanthone und Oxyflavone) färbten alle die Thonerdebeize gelb an, während die beizenziehenden Oxychinone, selbst die einfachsten, nie ein reines Gelb, sondern meistens ein Rot auf der Thonerdebeize erzeugten.

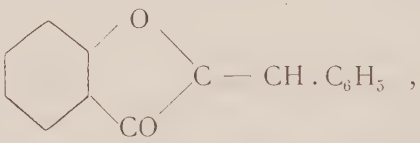
Im 3, 4-Dioxybenzalcumaranon haben wir nun das erste Oxyketon, welches die Thonerdebeize nicht gelb, sondern orange anfärbt und somit zusammen mit den von v. Kostanecki beschriebenen ungesättigten Oxyketonen (die ebenfalls andere Farbenreaktionen, als die bis dahin bekannten Oxyketone zeigen) eine Brücke zwischen den Oxyketonen und den Oxychinonfarbstoffen bildet. Die Auffindung von

[1] Ber. **20**, 1890.

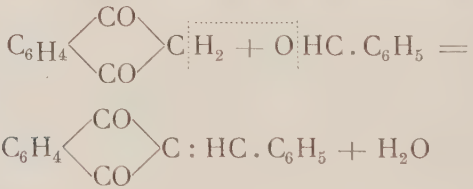
[2] Bablich und v. Kostanecki, Ber. **29**, 233.

orange gefärbten Oxyketonen brachte v. Kostanecki auf den Gedanken, nach ähnlichen Farbstoffen zu suchen, die, ohne die chinoide Struktur zu besitzen, dennoch in der Nüance den Oxychinonen ähneln würden. Dass solche Farbstoffe existieren müssen, zeigt der Indigo [1], der in seiner Struktur keine vollkommene Analogie mit den chinoiden Farbstoffen zeigt und doch wie die Chinonimidfarbstoffe blau gefärbt ist.

Zu roten, ungesättigten Oxyketonen konnte man nun möglicherweise auf Grund folgender Erwägung gelangen. Analog dem Chromogen des 3, 4-Dioxybenzalcumaranons, dem bisher noch nicht dargestellten Benzalcumaranon,



ist das von W. Wislicenus und Kötzle [2] dargestellte Benzalindandion (Benzaldiketohydrinden)



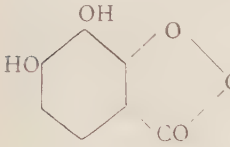
constituiert.

Die letztere Verbindung enthält ein Chromophor (CO) mehr, als das Benzalcumaranon, was jedenfalls

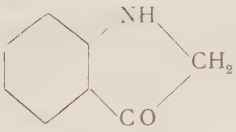
[1] v. Kostanecki und Kesselkaul, Berichte **29**, 1886.
[2] Annal. d. Chem. **252**, 72.

für die Nüance der von ihm derivierenden Farbstoffe, die man wegen ihres Zusammenhanges mit den Indogeniden [1] und den Oxindogeniden als Carbindogenide bezeichnet werden kann, von Bedeutung sein muss.

[1] Baeyer, Berichte **14,** 2197; Friedländer und Brüll, Berichte **30,** 297; eine Erklärung der Farbe des Indigos gaben v. Kostanecki und Kesselkaul. Das Anhydroglycogallol

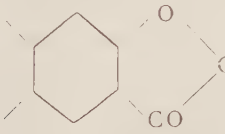


, ist ganz analog dem Pseudoindoxyl,

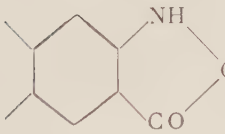


zusammengesetzt.

v. Kostanecki und Kesselkaul nannten deshalb diese Körperklasse die durch Einwirkung von Aldehyden auf Anhydroglycogallol entstehen, Oxindogenide, um dadurch ihren Zusammenhang mit den Indogeniden zum Ausdruck zu bringen, da ja die Oxindogenide statt des Pyrrol- einen Furankern enthalten



Oxindogenide,



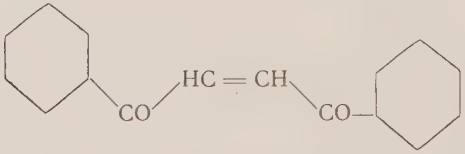
Indogenide.

Die Untersuchung der Oxindogenide hat ergeben, dass sie ebenso wie die Indogenide konstituiert sind. Die beiden Körper-

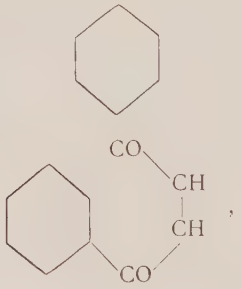
Um einen beizenziehenden Abkömmling des Benzalindandions zu erhalten, wurde Protocatechualdehyd mit dem Indandion gepaart [1]:

klassen enthalten dieselben Chromophore C = C und C = O und leiten sich von demselben Chromogen ab $CO{>}C{=}HCH_2$.

Daraus schlossen v. Kostanecki und Kesselkaul, dass das Chromogen des Indigos die Verbindung:

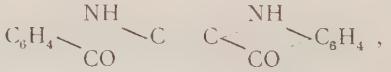


ist, und dass die Farbe des Indigos die drei benachbarten Chromophore CO, C = C, CO bedingen. Das von v. Kostanecki und Kesselkaul angenommene Chromogen des Indigos kann man als ein offenes Naphtochinon auffassen:



,

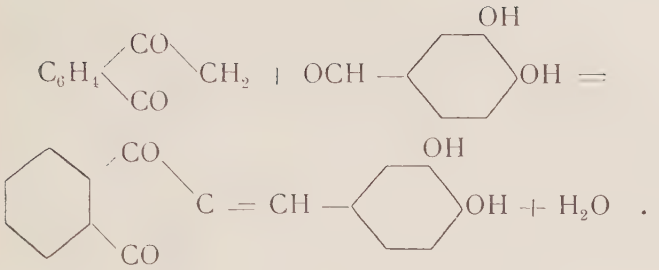
und deshalb ist es auch erklärlich, dass der Indigo.



,

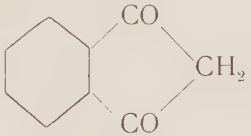
analog den Amidoabkömmlingen des Naphtochinons, blau gefärbt erscheint.

[1] v. Kostanecki, Berichte **30**, 1184.

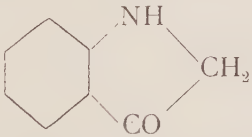


Das erhaltene 3′, 4′-Dioxybenzalindandion erzeugte auf der Thonerdebeize ein gelbstichiges Rot.

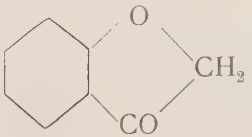
Wie schon erwähnt, bezeichnete v. Kostanecki mit dem Namen Carbindogenide solche Farbstoffe, die sich vom Indandion,



in analoger Weise ableiten, wie die Indogenide vom Pseudoindoxyl,



und die Oxindogenide von Cumaranon,



Zu den Carbindogeniden würde hiernach das von W. Wislicenus und Kötzle [1] beschriebene Benzalindandion zu zählen sein, sowie dessen beizenziehender Abkömmling, das von v. Kostanecki [2] näher charakterisierte 3′, 4′-Dioxybenzalindandion, ferner das ebenfalls von Wislicenus und Kötzle erhaltene Anhydrodiindandion (Anhydrobisdiketohydrinden), $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}>CO$, das in seiner Struktur eine gewisse, wenn auch keine vollständige Analogie mit dem Indirubin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}C_6H_4\\CO\end{matrix}>NH \quad ,$$

besitzt, und schliesslich der Indigo der Indenreihe, das von Kaufmann [3] dargestellte Diphtalyläthen,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 \quad .$$

Die weitere Erforschung der Carbindogenide erschien von manchem Gesichtspunkte aus von Interesse. Es ist sogar merkwürdig, dass das Indandion trotz seines chromogenen Charakters und seiner leichten Zugänglichkeit so lange nach seiner Entdeckung für den Aufbau von Farbstoffen nicht benutzt wurde und erst vor einem Jahre von v. Kostanecki [4] und später von Kaufmann [5] als Baustein zu Farbstoffsynthesen verwertet wurde.

[1] Ber. **30,** 1184.
[2] Berichte **30,** 1185.
[3] Liebig's Annalen **252,** 72.
[4] Chem. Zeitung **1896,** 947.
[5] Liebig's Annalen **252,** 72.

Das Benzalindandion besitzt, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, eine gewisse Beziehung zum Benzalcumaranon und zum Anthrachinon:

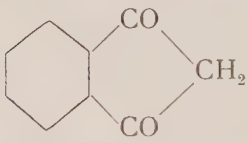
Benzalindandion. Benzalcurmaranon.

Anthrachinon.

Da nun vom Anthrachinon sich mehrere wichtige Pflanzenfarbstoffe ableiten, so habe ich einige Oxybenzalindandione dargestellt, um möglicherweise auf eine Analogie mit einigen noch nicht näher bekannten natürlichen Farbstoffen zu stossen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung von Indandion,



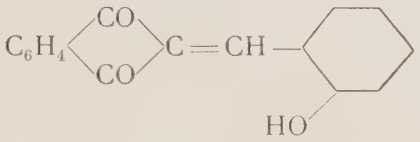
Man erhitzt 10 Teile Phtalsäureäthylester mit zwei Teilen fein granuliertem Natrium am Rückflusskühler auf dem Wasserbad und setzt allmählich 12 bis 14 Teile Essigester hinzu. Nach ungefähr 6-7 Stunden wird der Kolbeninhalt zum Teil fest, indem sich ein gelber Niederschlag ausscheidet, der das Natriumsalz des Indandioncarbonsäureesters,

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CNa \,.\, COOC_2H \text{ , ist.}$$

Nach v. Kostanecki wird das Indandion direkt aus obiger Verbindung dargestellt, durch Verseifen der auf 40° erwärmten wässerigen Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure und nachheriges gutes Schütteln. Man erhält so das Indandion in schwach gelben, verfilzten Nädelchen. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wird das Indandion als farblose, glänzende Nädelchen erhalten, welche bei 129-130° unter

Zersetzung schmelzen, sich leicht in heissem Weingeist und Benzol, etwas schwieriger in Äther und heissem Ligroin und sehr schwer in Wasser lösen. Von verdünnten Alkalien wird es mit intensiv gelber Farbe aufgenommen.

2′-Oxybenzalindandion,



Molekulare Mengen von Salicylaldehyd und Indandion werden in einem Kölbchen in einem auf 100° vorgewärmten Ölbad sehr kurze Zeit bis zum Eintritt der Reaktion erwärmt. Man überlässt alsdann die dickflüssige Masse sich selbst und krystallisiert den nach 24 Stunden erstarrten Kolbeninhalt aus Eisessig um.

Man erhält so rosettenförmig gruppierte, orangerote Prismen mit violettem Flächenschimmer, die sich bei 196° unter Gasentwicklung zersetzen.

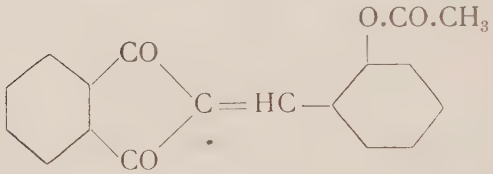
Analyse:

0,2608 g Substanz gaben
0,7340 g Kohlendioxyd und
0,1000 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_3$:
C 76,69	76,80 %
H 4,21	4,00 %.

In konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, färben sich die Kryställchen dunkelrot, die Lösung erscheint gelb gefärbt. Von Alkalien wird das 2′-Dioxybenzalindandion mit fuchsinroter Farbe aufgenommen, die aber wenig beständig ist und schon nach kurzem Stehen in rötlich gelb umschlägt.

Acetyl-2′-Oxybenzalindandion,



Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wurde das Acetyl-2′-Oxybenzalindandion erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in rosettenförmig gruppierten, gelben Nadeln, die bei 124-125° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab :

0,1860 g Substanz gaben
0,5030 g Kohlendioxyd und
0,0270 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$:
C 73,74 % C	73,97 %
H 4,30 % H	4,11 %.

2′-Aethoxybenzalindandion,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C = CH.C_6H_4(O.C_2H_5) \quad .$$

Gegen Alkali ist 2′-Oxybenzalindandion wie alle Carbindogenide empfindlich. Er wird beim Kochen in seine Komponenten gespalten und kann daher mit Alkyljodid und alkoholischem Kali nicht äthyliert werden. Ich habe jedoch das gewünschte Äthylderivat erhalten durch Paarung des Indandions mit o-Äthoxybenzaldehyd der nach der Angabe von Moritz Löw [1] auf folgende Weise dargestellt wurde :

100 g Salicylaldehyd, 127 g Jodäthyl, 45 g Kaliumhydrat und 300 g Äthylalkohol wurden 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, bis keine alkoholische Reaktion mehr bemerkbar war. Nach dem Abdunsten des Alkohols und Digerieren des Rückstandes mit Wasser zur Lösung des Jodkaliums wurde das Öl mehrmals mit verdünnter Kalilauge gewaschen, bis keine Gelbfärbung mehr erfolgte, mit Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der beim Abdestillieren des Äthers gewonnene Rückstand bildet ein Öl, welches bei 234-242° farblos übergeht und sich nach kurzer Zeit an der Luft schwach gelb färbt.

Zur Condensation von Indandion mit 2′-Äthoxybenzaldehyd wird ein aus gleich viel Molekülen beider bestehendes Gemisch etwa fünf Minuten auf

[1] Monatsheft für Chemie **12**, 393.

110° erhitzt und die erhaltene Schmelze aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen langen, gelben Nadeln wandeln sich beim längeren Stehen in kleine, gelbe Krystalle, anscheinend Rhomboëder, um.

Der Schmelzpunkt der beiden Modifikationen ist derselbe; er liegt bei 135°. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das 2′-Äthoxybenzalindandion mit roter Farbe gelöst.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Präparates ergab:

0,1647 g Substanz gaben
0,4690 g Kohlendioxyd und
0,0800 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3$:
C 77,71	77,70 %
H 5,25	5,04 %.

Das 2′-Oxybenzalindandion ist das letzte noch fehlende Monooxybenzalindandion.

Das 3′- und 4′-Benzalindandion sind bereits (von v. Kostanecki und von May) dargestellt und näher studiert worden.

Zur besseren Übersicht stelle ich die Eigenschaften der drei isomeren Monooxybenzalindandione tabellarisch zusammen:

o-, m-, p-Oxybenzalindandione	Schp.	Krystallform	Farben	Farbe in conc. H_2SO_4	Lösungsfarbe in Alkalien
2′-Oxybenzalindandion . .	196°	Prismen	Orangerot	Dunkelrot	Fuchsinrot
Acetyl-2′-Oxybenzalindandion	124-125°	Nadeln	Gelb	—	—
2′-Äthoxybenzalindandion .	135°	Nadeln und Rhomboëder	Gelb	Rot	—
3′-Oxybenzalindandion . .	222°	Blättchen	Gelb	Rot	Gelb
Acetyl-3′-Oxybenzalindandion	140°	Nadeln	Schwach gelb	—	—
3′-Äthoxybenzalindandion	131-132°	Täfelchen	Schwach gelb	Gelb	—
4′-Oxybenzalindandion . .	239°	Nadeln	Orangegelb	Gelblichrot	Orange
Acetyl-4′-Oxybenzalindandion	162°	Nadeln	Schwach gelb	—	—
4′-Äthoxybenzalindandion	139°	Nadeln	Gelb	Gelblichrot	-

Von weiteren Aldehyden habe ich noch die folgenden mit dem Indandion gepaart: Vanillin; o- und m-Nitrobenzaldehyde; Furol; Benzoylformaldehyd; Zimtaldehyd.

Alle diese Condensationen verlaufen glatt. Zur Erlangung guter Ausbeute ist Bedingung, dass man für innige Mischung der Componenten sorgt. Unterlässt man das, so tritt als Nebenprodukt ein gelber, in Alkali unlöslicher und erst über 360° schmelzender Körper auf, der, wie ich festgestellt habe, sich aus dem Indandion allein beim Erhitzen auf 120° bildet.

3′-Methoxy-4′-Oxybenzalindandion,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C = \overset{1'}{CH}.C_6H_3(\overset{4'}{OH})(\overset{3'}{OCH_3}) \quad .$$

Zur Darstellung dieser Verbindung werden molekulare Gewichtsmengen von Vanillin und Indandion auf 110°-120° im Ölbade erhitzt, bis der Inhalt des Kölbchens zu einer festen, gelb gefärbten Masse erstarrt. Das Gemisch wird nun aus siedendem Pyridin-Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert und bildet intensiv gelbe, lange Nadeln, die bei 212° schmelzen.

In Alkalien löst es sich mit gelblich roter Farbe; von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit kirschroter Farbe aufgenommen.

Bei den Elementaranalysen wurden folgende Prozentzahlen erhalten:

0,220 g Substanz gaben
0,587 g Kohlendioxyd und
0,081 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4$:
C 72,77 %	72,85 %
H 4,09 %	4,28 %.

3′-Methoxy-4-′Acetoxybenzalindandion,

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C = \overset{1'}{CH}.\overset{3'}{C_6H_3}(OCH_3)(\overset{4'}{O}.COCH_3) \quad .$$

Um 3′-Methoxy-4′-Oxybenzalindandion zu acetylieren, kochte ich den Körper mit der dreifachen Menge entwässertem Natriumacetat und einem Überschuss von Essigsäureanhydrid.

Das Produkt wurde nach dem Abkühlen mit Wasser ausgefällt und zur Reinigung aus Eisessig-Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden feine, gelbe, rosettenförmig gruppierte Nadeln, die bei 184-185° schmelzen, erhalten.

Die Elementaranalyse der beschriebenen Verbindung ergab :

0,2180 g Substanz gaben
0,5680 g Kohlendioxyd und
0,090 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$:
C 70,64 %	70,81 %
H 4,55 %	4,45 %.

2′-Nitrobenzalindandion,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C = HC.C_6H_4(\overset{2'}{NO_2}) \quad .$$

Erhitzt man molekulare Mengen von o-Nitrobenzaldehyd und Indandion, nach gutem Mischen im Porzelanmörser, allmählich in einem kleinen Kölbchen auf 105° 5 Minuten im Ölbade, so entsteht unter lebhafter Reaktion eine feste, dunkelgelb gefärbte Masse, die, aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert und getrocknet, schöne, dunkelgelb gefärbte Krystalle liefert.

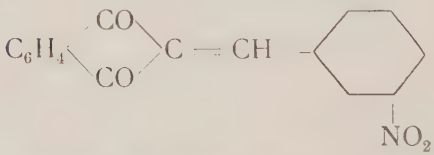
Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2300 g Substanz lieferten
0,5780 g Kohlendioxyd und
0,0810 g Wasser.

II. 0,1510 g Substanz lieferten
8 ccm feuchten Stickstoff bei
704 mm Druck und 15,5°.

	Gefunden : I.	II.	Berechnet für $C_{16}H_9O_4N$:
C	68,70 %	—	68,82 %
H	3,52 %	—	3,22 %
N	—	5,70 %	5,37 %.

3′-Nitrobenzalindandion,



Zur Darstellung dieses Körpers wurden berech-

nete Mengen Indandion und m-Nitrobenzaldehyd 2 Minuten auf dem Ölbade erwärmt; man erhält eine weisse, einen Stich ins Gelbliche zeigende Masse, welche aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen langen, feinen Nadeln, schmelzen bei 247°. 3'-Nitrobenzalindandion ist in verdünntem Alkali unlöslich, in konzentriertem löst es sich nur wenig, von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit orangegelber Farbe aufgenommen.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Präparats ergab:

I. 0,2490 g Substanz gaben
0,6280 g Kohlendioxyd und
0,0774 g Wasser.

II. 0,2100 g Substanz lieferten
10,9 ccm feuchten Stickstoff bei
710 mm Druck und 16°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_9O_4N$:
C 68,67 %	68,82 %
H 3,45 %	3,22 %
N 5,65 %	5,37 %.

Furalindandion,

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C = CH.C_4H_3O \quad .$$

Man erwärmt ein Gemisch äquimolekularer Mengen Indandion mit Furol im Ölbad einige Minuten bis auf 105°, wobei eine feste, von schwarzer

Mutterlauge durchsetzte Masse mit grünlichem Schimmer erhalten wird, die mit Alkohol ausgekocht und wiederholt aus Pyridin-Alkohol umkrystallisiert wird. (Ein Gewichtsteil Pyridin und 5 Gewt. Alkohol.)

Dieser Körper bildet grünlich gefärbte, glänzende Nadeln, welche bei 208° schmelzen, in Alkali schwer löslich sind und von konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen werden. Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende Zahlen erhalten :

0,222 g Substanz gaben
0,7150 g Kohlendioxyd und
0,0900 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3$:
C 75,00 %	75,00 %
H 3,74 %	3,57 %.

Benzoylmethenindandion,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C = CH.CO.C_6H_5 \quad .$$

Man erwärmt einige Zeit berechnete Mengen von Indandion und Benzoylformaldehyd auf 120° und erhält so eine Verbindung, die aus Alkohol und Eisessig in körnigen, gelblich weissen Krystallen krystallisiert, und deren Schmelzpunkt bei 222-3° liegt. In Alkali löst sie sich mit orangeroter Farbe, nach einigem Stehen fällt aus der alkalischen Lösung ein ponceaufarbener Niederschlag aus. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, giebt die Substanz eine ziegel-

rötliche Färbung und mit Wasser versetzt, einen braunen Niederschlag.

Analyse:

0,254 g Substanz gaben
0,728 g Kohlendioxyd und
0,114 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{10}O_3$:
C 77,73 %	77,84 %
H 4,05 %	3,81 %.

Cinnamylidenindandion,

Bei der Paarung von Zimtaldehyd mit Indandion wird das Gemisch der beiden Substanzen auf 110° 10 Minuten lang erwärmt und alsdann die Schmelze 12 Stunden stehen gelassen. Das erhaltene Cinnamylidenindandion krystallisiert aus Alkohol in orange gefärbten, prachtvollen, langen Nadeln, die sich mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure lösen und bei 150-151° schmelzen.

Die Elementaranalysen der beschriebenen Verbindung ergaben:

I. 0,2084 g Substanz gaben
0,6322 g Kohlendioxyd und
0,1871 g Wasser.

II. 0,1871 g Substanz gaben
0,5443 g Kohlendioxyd und
0,0781 Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{12}O_2$:
	I.	II.	
C	82,98 %	82,57 %	83,07 %
H	4,74 %	4,65 %	4,51 %.

Verhalten des Indandions beim Erhitzen.

W. Wislicenus und Kötzle [1] geben an, dass das Indandion beim Erhitzen auf 120-125° in das Anhydrodiindandion,

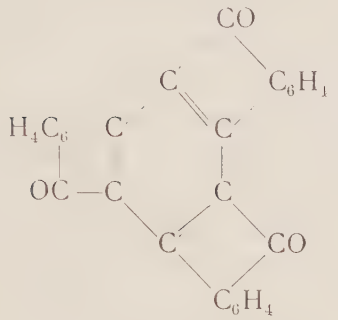
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}>CO \quad ,$$ übergeht.

Da aber das Anhydrodiindandion in Alkali mit violettroter Farbe löslich ist und der zuerst als Nebenprodukt in sehr kleinen Mengen beobachtete Körper in Alkali unlöslich war, so habe ich den Versuch wiederholt.

Ich habe das Indandion 12-24 Stunden lang auf 120-125° erhitzt. Die erhaltene harte Schmelze wurde nun so lange mit Alkali ausgezogen, bis das alkalische Filtrat farblos erschien. Die alkalische Lösung enthielt das Anhydrodiindandion, während auf dem Filter ein gelber Körper in durchaus nicht unbeträchtlicher Menge zurückblieb.

[1] Liebig's Annalen **252**, 72.

Tribenzoylenbenzol,



Der in Alkali unlösliche Rückstand ist schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, kann aber aus Phenol-Alkohol, Pyridin, oder auch Benzol umkrystallisiert werden. Die langen, dünnen, glänzenden, gelben Nadeln schmelzen erst über 340° und färben sich mit konzentrierter Schwefelsäure orange.

Bei den Elementaranalysen wurden folgende Prozentzahlen erhalten :

I. 0,2039 g Substanz gaben
0,4285 g Kohlendioxyd und
0,0402 g Wasser.

II. 0,1795 g Substanz gaben
0,5539 g Kohlendioxyd und
0,0520 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{27}H_{12}O_3$:
	I.	II.	
C	84,43 %	84,13 %	84,37 %
H	3,23 %	3,34 %	3,12 %.

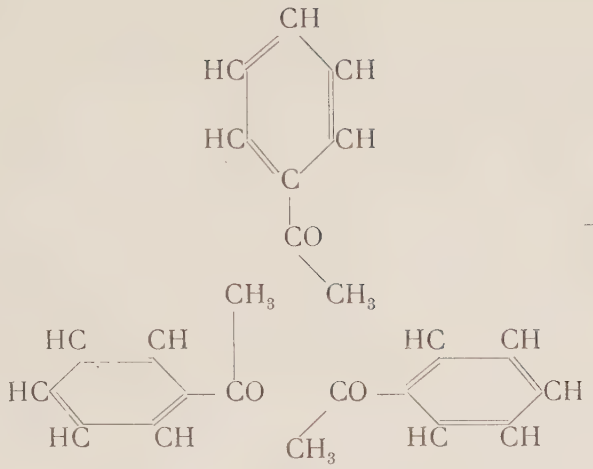
Ein Condensationsprodukt von derselben Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften haben Wislicenus und Reitzenstein[1] durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Anhydrodiindandion erhalten, nur geben sie an, dass der Körper rot gefärbt ist. Ich habe diesen Versuch wiederholt und die Angaben der genannten Herren bestätigt gefunden, indem auch ich ein rotes Condensationsprodukt erhielt, das aus Benzol in rot gefärbten Nadeln krystallisierte. Indessen ist die rote Farbe dieser Verbindung nicht eigentümlich; durch einmaliges Umkrystallisieren aus Pyridin wird der Körper gelb und krystallisiert alsdann auch aus Benzol in rein gelben Nadeln, genau ebenso, wie das oben beschriebene Produkt.

Die Eigenschaften dieses Condensationsproduktes lassen wohl keinen Zweifel übrig, dass dasselbe identisch ist mit dem zuerst von Gabriel und Michael[2], dann von Liebermann und Bergami[3] beschriebenen Tribenzoylenbenzol (Truxenchinon), welches aus dem Indandion in ähnlicher Weise wie Triphenylbenzol aus Acetophenon und Truxen[4],

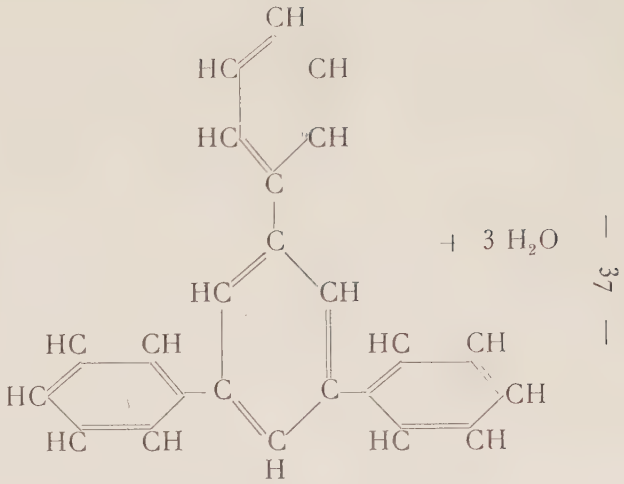
$\left(C_6H_4\diagdown\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\quad C\right)_3$, aus Indanon, $C_6H_4\diagdown\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\diagup CH_2$,

entstanden ist:

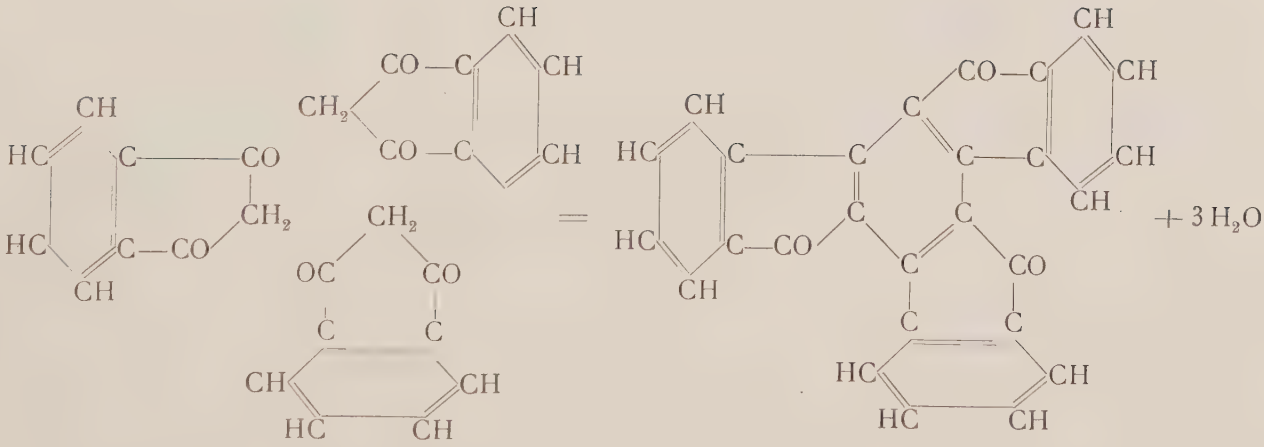
[1] Liebig's Annalen **277**, 362.
[2] Berichte **10**, 1557.
[3] Berichte **23**, 318.
[4] Berichte **30**, 1731.



3 Mol. Acetophenon.

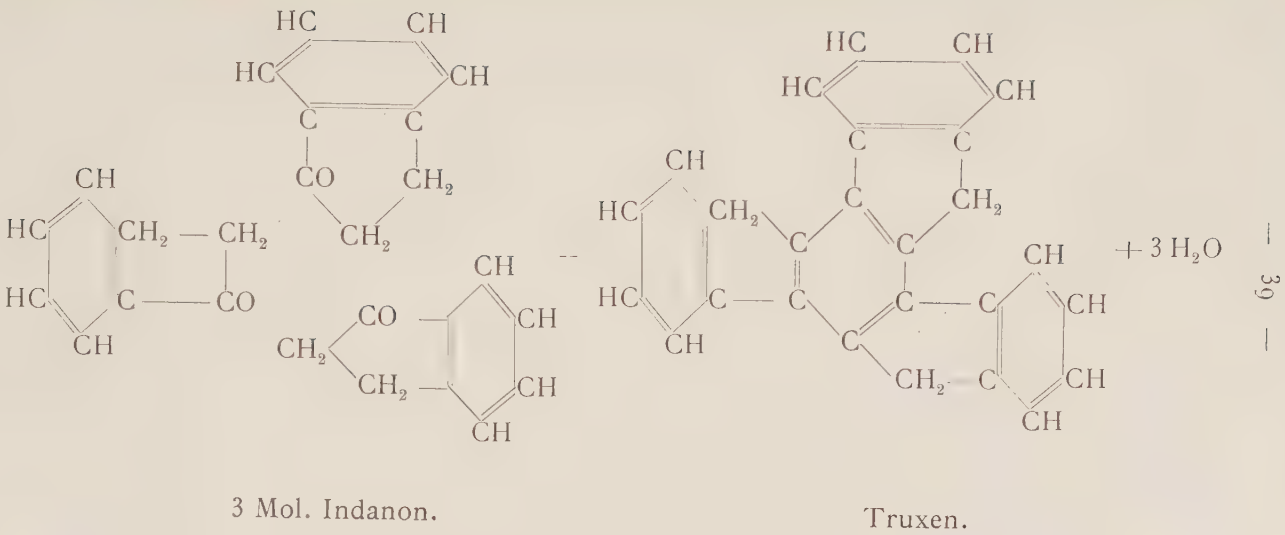


Triphenylbenzol.



3 Mol. Indandion.

Tribenzoylenbenzol.



3 Mol. Indanon.

Truxen.

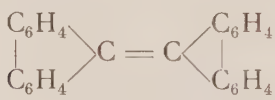
Das Anhydrodiindandion,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}>CO \quad ,$$

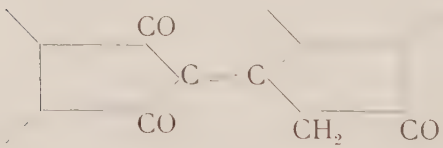
ist eine für die Theorie der Farbstoffe sehr wichtige Verbindung.

Es löst sich in Alkalien mit violetter Färbung, die ganz auffallend an Cochenille [1] erinnert.

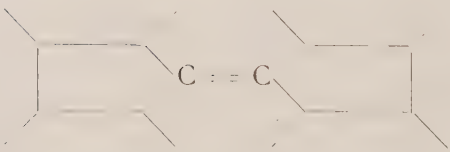
Der stark chromogene Charakter des Anhydrodiindandions erscheint vielleicht nicht so merkwürdig, wenn man bedenkt, dass wir in diesem Körper ähnliche Ringverkettungen finden, wie sie in dem roten Kohlenwasserstoff, Dibiphenylenäthen [2]



, vorkommen.



Anhydrodiindandion.



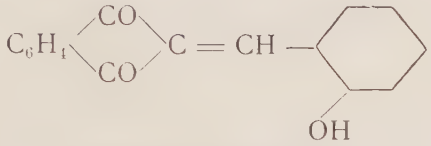
Dibiphenylenäthen.

[1] Hausmann, Berichte **22,** 2022.

[2] De la Harpe und van Dorp, Berichte **8,** 1049; Graebe, **25,** 3146.

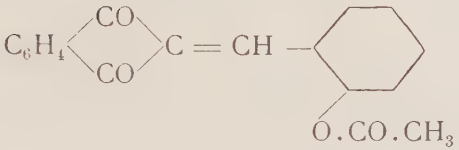
Zusammenstellung der erhaltenen neuen Körper.

1.



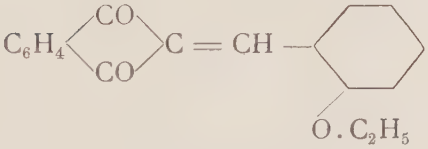
2′-Oxybenzalindandion.

2.



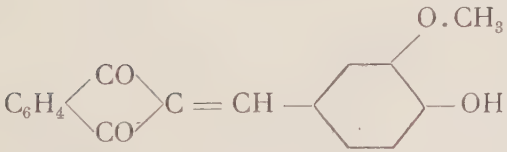
2′-Acetoxybenzalindandion.

3.



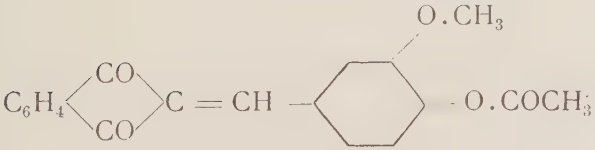
2′-Äthoxybenzalindandion.

4.



3′-Methoxy-4′-Oxybenzalindandion.

5.



3′-Methoxy-4′-Acetoxybenzalindandion.

6. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C = CH.C_6H_4^{2'}(NO_2)$

2′-Nitrobenzalindandion.

7. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C = CH.C_6H_4^{3'}(NO_2)$

3′-Nitrobenzalindandion.

8. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C = CH.C_4H_3O$

Furalindandion.

9. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C = CH.CO.C_6H_5$

Benzoylmethenindandion.

10. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C = CH.CH:CH.C_6H_5$

Cinnamylidenindandion.

11. $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>C.\right)_3$

Tribenzoylenbenzol.

Lebenslauf.

Der Verfasser der vorstehenden Arbeit, Ludwik v. Łączkowski, wurde als Sohn des Gutsbesitzers Ignacy v. Łączkowski und seiner Ehefrau Apolonia v. Krynkowska am 7. Februar 1869 in Bużenin (Gouvernement Kalisz) geboren. Er gehört der römisch-katholischen Konfession an.

Seine Schulbildung erhielt er auf der Privat-Realschule zu Warschau und studierte vom Jahre 1892 an zunächst zwei Semester an dem Polytechnikum zu Lemberg, dann vier Semester an der technischen Hochschule zu Karlsruhe, ein Semester an der Universität Krakau, zwei Semester an der Universität Bern und ein Semester an der Universität Freiburg in der Schweiz. An letzterer Hochschule bestand er am 8. März 1898 die mündliche Doktorprüfung.

Er besuchte Vorlesungen und Übungen bei folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Balzer, Baumhauer, Bistrzycki, Bunte, Brauns (†), Dieckhoff, Engler, Friedländer, v. Kostanecki, v. Kowalski, Kast, Lehmann, Lindner, v. Niementowski, Nüsslin, Olearski, v. Oechselhäuser, Olszewski, Pilat, Schleiermacher, Wołoszczak.

Er spricht denselben an dieser Stelle seinen ehrerbietigsten Dank aus.